



The background is a detailed technical site plan for the Schellerareal 9540. It shows various buildings, streets, and utility lines. Overlaid on the plan are several colored areas: a large yellow area in the center, a red hatched area in the lower-left, and a green hatched area in the lower-right. Numerous monitoring points are marked with labels like 'KB 1/03', 'S 21', 'S 24', 'S 25', 'S 26', 'S 27', 'S 28', 'S 29', 'S 30', 'S 31', 'S 32', 'S 33', 'S 34', 'S 35', 'S 36', 'S 37', 'S 38', 'S 39', 'S 40', 'S 41', 'S 42', 'S 43', 'S 44', 'S 45', 'S 46', 'S 47', 'S 48', 'S 49', 'S 50'. A blue arrow points downwards from the top right. The text 'ISCO' is written in large black letters at the top center. Below it, the main title 'Chemische Oxidation von Schadstoffen als Sanierungsmethode' is written in large black letters. Underneath the title, the subtitle 'Machbarkeitsstudie und Laboruntersuchungen zu einer Feldanwendung' is written in smaller black letters. At the bottom, the text 'VEGAS - Statuskolloquium 2005' and the authors 'O. Trötschler, N. Klaas, S. Hetzer, T. Theurer (magma AG)' are written in black letters.

ISCO

Chemische Oxidation von Schadstoffen als Sanierungsmethode

Machbarkeitsstudie und Laboruntersuchungen
zu einer Feldanwendung

VEGAS - Statuskolloquium 2005

O. Trötschler, N. Klaas, S. Hetzer, T. Theurer (magma AG)

Eingesetzte Reagenzien ISCO

- Kalium/Natrium-Permanganat (Na/KMnO_4)
infiltrierbar, oxidiert CKW, PAK, Braunsteinausfällung, Quellen- und Fahnensanierung, „kostengünstig“
- Persulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
Versauerung Aquifer, $\text{pH} < 4$, oxidiert BTEX, CKW, PAK, langsame Reaktion, Katalysatoren (Fe(II)) erforderlich, hohe Einsatzmenge, insbesondere bei kalkreichen Böden, Quellensanierung
- Fentons Reagens – OH-Radikale (H_2O_2 & FeSO_4 & H_2SO_4)
Druckinjektion, $\text{pH} < 4$, oxidiert BTEX, CKW, PAK, stark exotherm, kostspielig, insbesondere bei kalkreichen Böden, Quellensanierung
- Ozon
gasförmige Injektion, reaktivstes Oxidationsmittel, Explosionsgefahr, Atemwegsgift, krebserregend, Erzeugung teuer, bevorzugt UZ

Die Reaktionen (I)

magma

KB11 Grundwassermessstellen

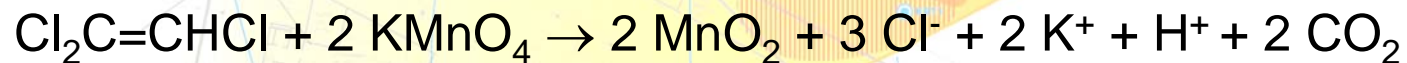
Neu zu erstellende Brunnen

- Perchlorethen ($OZ_C = + 2$) Säurenäquivalent (H^+/C): **+ 1,33**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{PCE} = 1,27$

- Trichlorethen ($OZ_C = + 1$) Säurenäquivalent: **+ 0,5**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{TCE} = 2,4$

- Dichlorethen ($OZ_C = +/- 0$) Säurenäquivalent: **-0,33**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{DCE} = 4,3$

05 107.1 Sanierungsprojekt OKW Schellerareal, Dietikon
Bewilligungsgesuch für Grundwasserentnahme

Die Reaktionen (II)

m a g m a

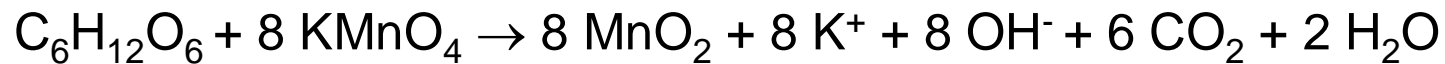
KB11 Grundwassermessstellen

Neu zu erstellende Brunnen

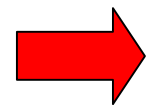
● und die organische Masse C_{org} :

Glukose ($OZ_C = +/- 0$)

Säurenäquivalent: **-1,33**



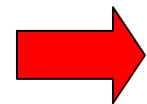
Massenverhältnis $KMnO_4/C = 17,6$



**1 g TOC je kg Boden benötigt soviel Manganat wie
18 g PCE je kg Boden**

Wird gesamtes C_{org} von Permanganat oxidiert ?

Oxidationsmittelbedarf für CKW vs. C_{org} ?



Alle Reaktion führen zur Braunsteinbildung

Rückgang der hyd. Leitfähigkeit durch Verockerung bodenspezifisch ?

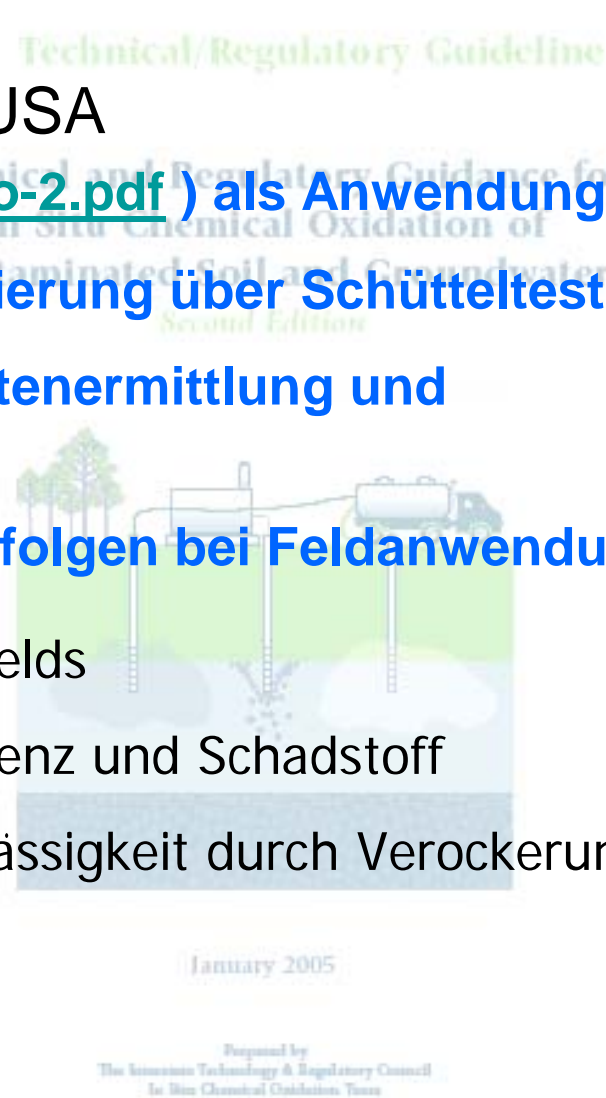
Kann MnO_2 rückgelöst werden ?

Machbarkeitsstudie: Veranlassung

„State-of-the-art“ – Technologie in USA

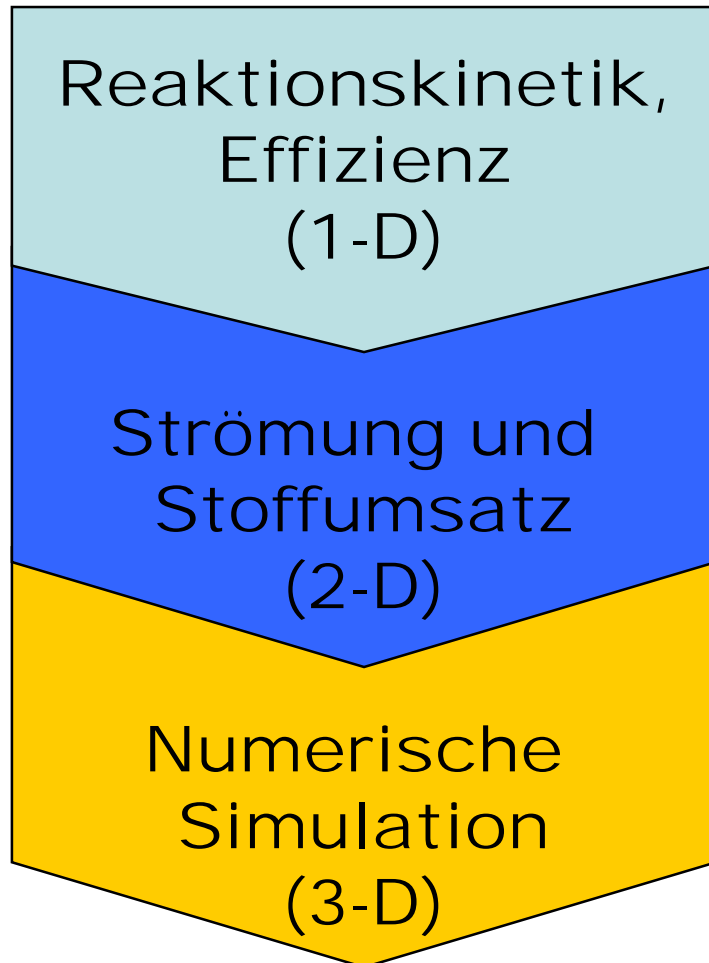
ITRC-Handbuch (www.itrcweb.org/isco-2.pdf) als Anwendungshilfe:

- Laboruntersuchungen zur Dimensionierung über Schütteltests
- Praktische Hinweise zur Planung, Kostenermittlung und Durchführung
- Dokumentation von Problemen und Erfolgen bei Feldanwendung:
 - Effektive Erschließung des Sanierungsfelds
 - Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff
 - Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Verockerung
 - Rebound-Effekt
 - Bedarfsmenge zu niedrig kalkuliert



Machbarkeitsstudie: Methodik der Dimensionierung

Schütteltests: keine Aussage zu hydraulischen Aspekten



- Einfluss auf Stoffumsatz und Effizienz: C_{org} , Schadstoffverteilung, Bodenart
- Rücklösung von Braunstein
- heterogene Schichtenstruktur mit Mischkontamination
- Einfluss von Braunsteinbildung auf Stoffumsatz und Strömungsverhalten
- MODFLOW-Strömungsmodell & UT-CHEM-Reaktionsmodell: hydraulische Aspekte der Verockerung
- PHREEQ-C: Simulation geochemischer Gleichgewichtsprozesse

Schadensfall „Schellerareal“

m a g m a

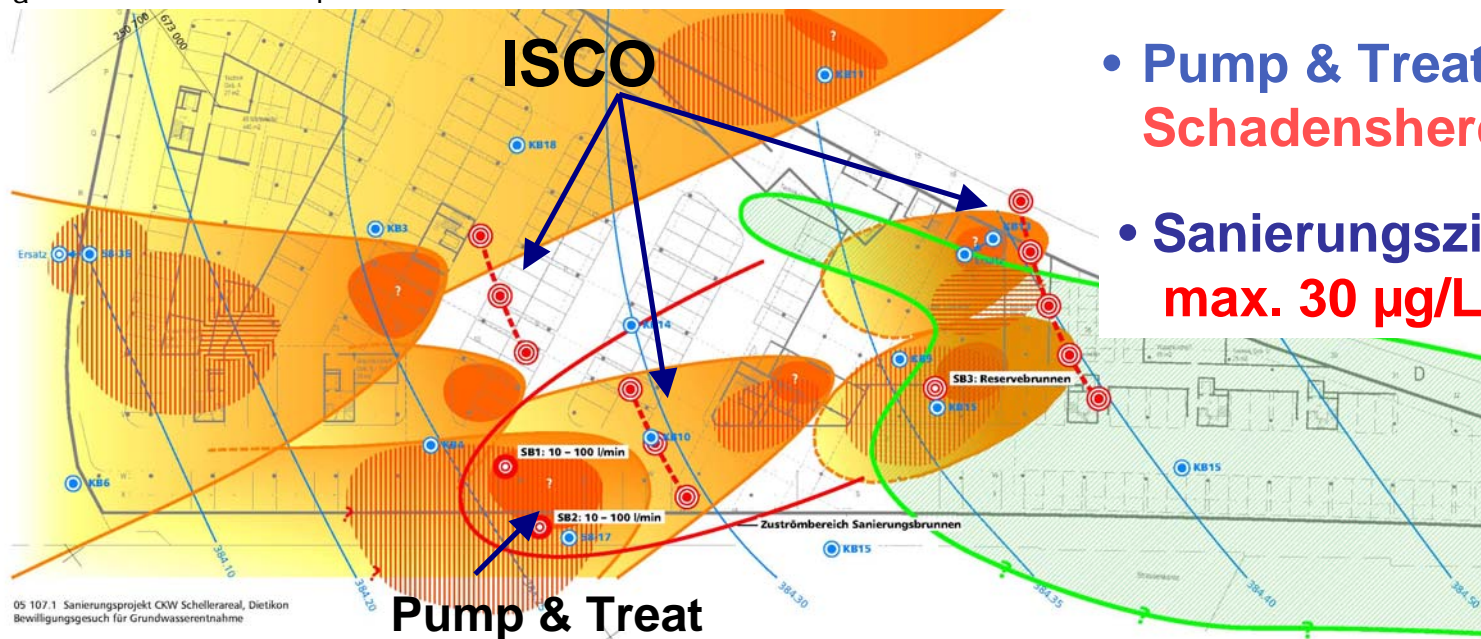
KB11



- Multispot-Schadensfall
- max. 30 µg/l PCE und TCE, 150 µg/L cDCE
- Kontamination bis 20 m Tiefe
- Kiesiger, sandiger, quartärer Aquifer:
 $v_a \sim 0,5 \text{ m/d}$, $k_f \sim 10^{-4} \text{ m/s}$

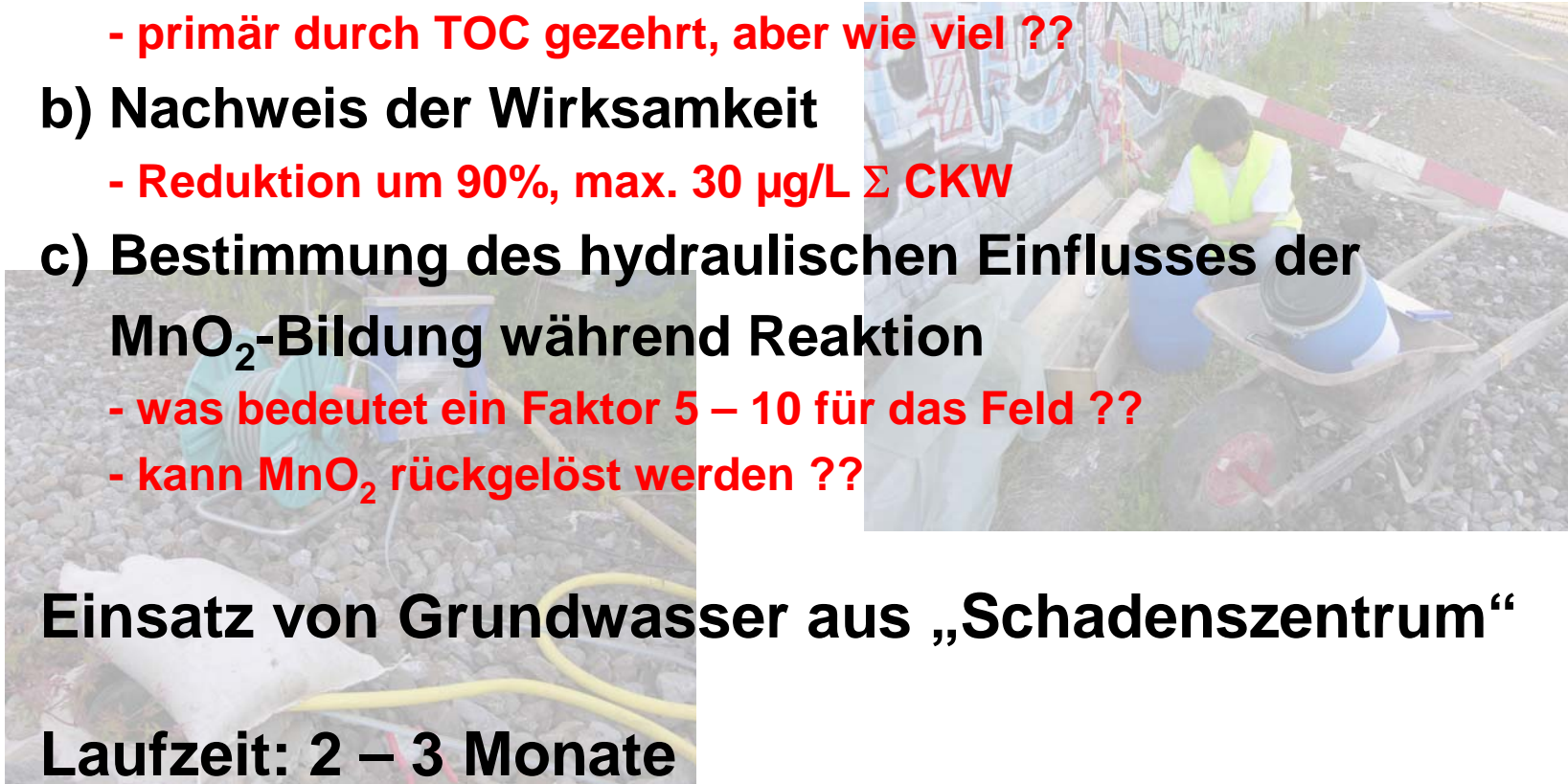
Sanierungskonzept:

- **ISCO: oberstromige KMnO₄-Zugabe:**
 - a) max. 10 t KMnO₄ über 6 – 8 Wochen
 - b) jährlich ca. 500 kg
- **Pump & Treat im Schadensherd**
- **Sanierungsziel:**
max. 30 µg/L Σ CKW



Voruntersuchungen (I)

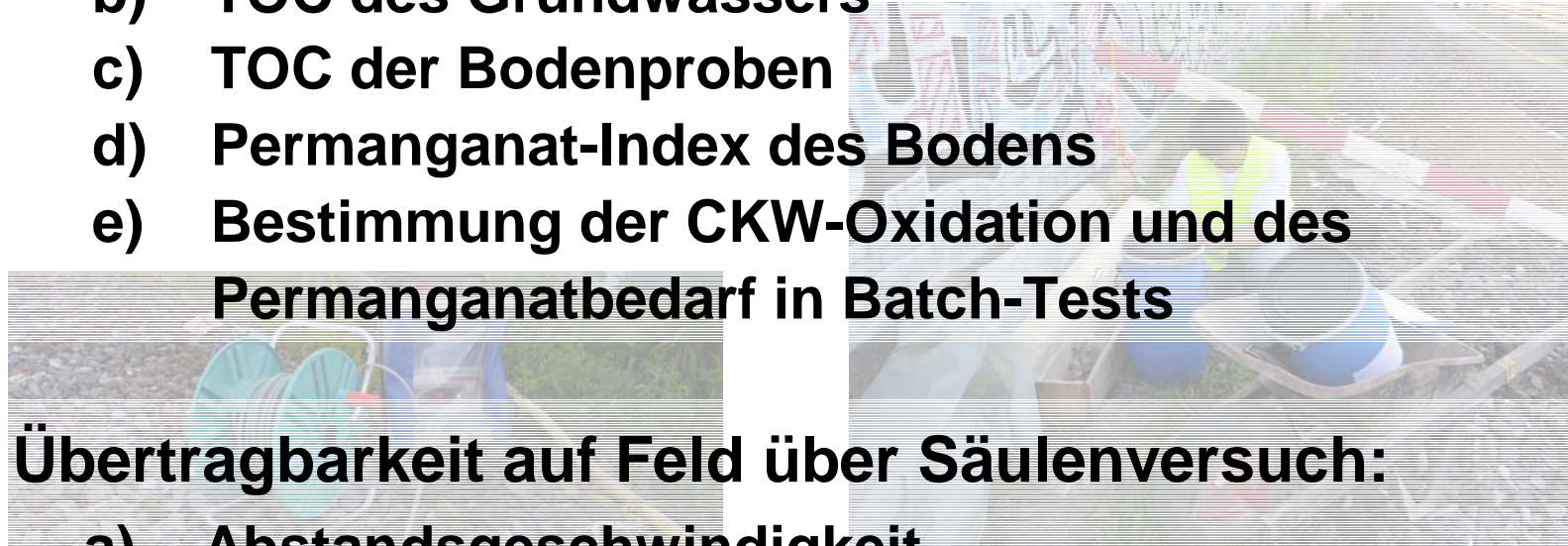
- Säulenversuche mit Material vom Standort zur
 - a) Bestimmung des Bedarfs an KMnO_4
 - primär durch TOC gezehrt, aber wie viel ??
 - b) Nachweis der Wirksamkeit
 - Reduktion um 90%, max. $30 \mu\text{g/L} \Sigma \text{CKW}$
 - c) Bestimmung des hydraulischen Einflusses der MnO_2 -Bildung während Reaktion
 - was bedeutet ein Faktor 5 – 10 für das Feld ??
 - kann MnO_2 rückgelöst werden ??
- Einsatz von Grundwasser aus „Schadenszentrum“
- Laufzeit: 2 – 3 Monate



Voruntersuchungen (II)

- **Die Analytik vorab**

- a) **CKW des Grundwassers**
- b) **TOC des Grundwassers**
- c) **TOC der Bodenproben**
- d) **Permanganat-Index des Bodens**
- e) **Bestimmung der CKW-Oxidation und des Permanganatbedarf in Batch-Tests**



- **Übertragbarkeit auf Feld über Säulenversuch:**

- a) **Abstandsgeschwindigkeit**
- b) **Grundwasser und Boden vom Standort**
- c) **Verockerung = Reduzierung der Durchlässigkeit**
- d) **Sorption unverbrauchten Permanganats**

Die ersten Ergebnisse

Das Grundwasser



Probennummer	Methylenchlorid	trans-1,2-DCE	cis-1,2-DCE	Chloroform	1,1,1,-Trichlor-ethan	Tetra-chlor-methan	TCE	PER
KB11-D1	<1	<1	167	<1	<1	<1	6	12
KB11-D2	<1	<1	176	<1	<1	<1	7	14
KB11-D3	<1	<1	157	<1	<1	<1	6	11

Probennummer	TC	TIC	TOC
KB11-D1	39.9	39.1	<5 (0,8)
KB11-D2	40.1	39.1	<5 (1,0)
KB11-D3	39.8	38.3	<5 (1,5)



denn....

KMnO₄-Bedarf:

36 g KMnO₄/m³ Grundwasser

Der Boden

Probennummer:	TC	TIC	TOC		
DFS1	13207	9435	3772	0.3772104	Ma%
DFS2	15685	12639	3047	0.3046573	Ma%



denn....

Hoher Permanganatbedarf: 65 kg KMnO₄/to Boden

Aufbau Säulenversuche

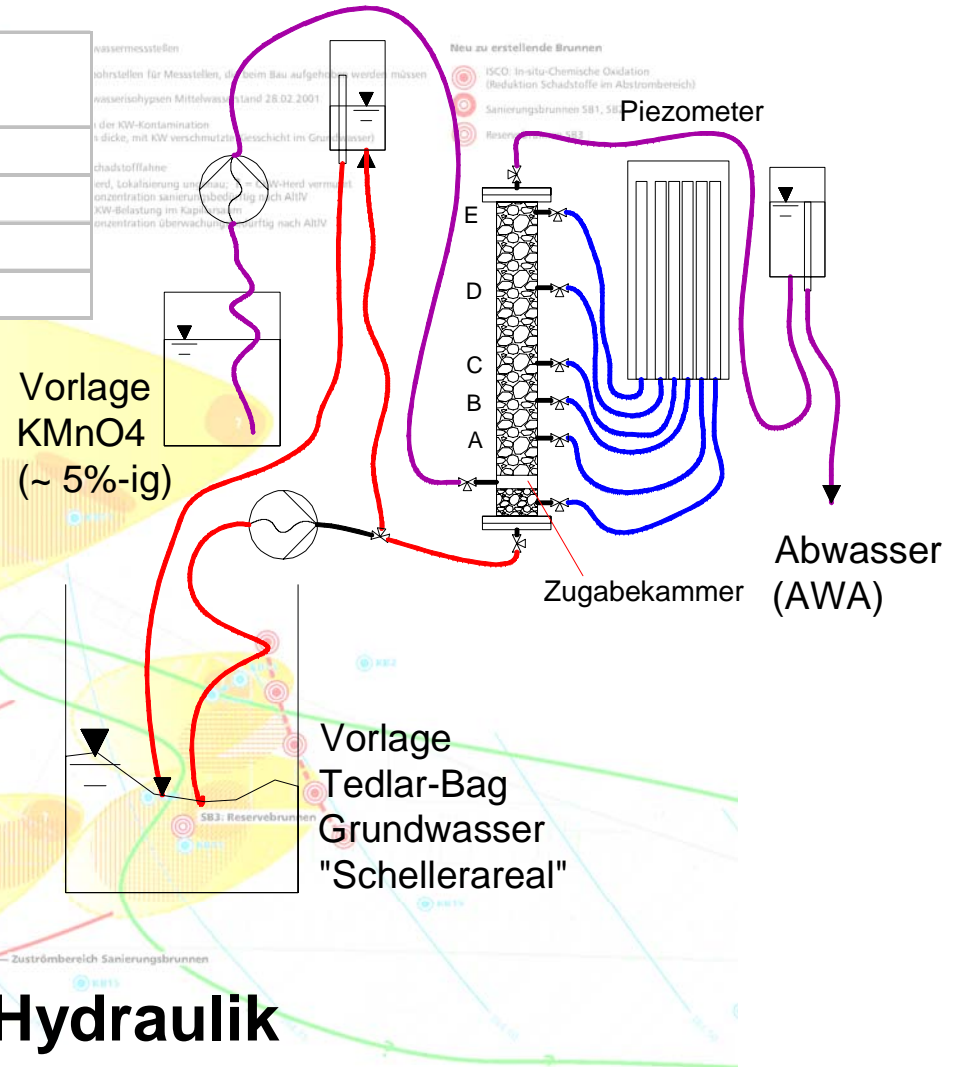
GW-Fließgeschw. =		
Abstandgeschw.	0.5 m/d	
Porosität:	0.2	
Filtergeschwindigkeit:	0.1 m/d	
Säulendurchmesser	0.19 m	
Q	2.8 L/d	

„Standard“-Säulenversuch

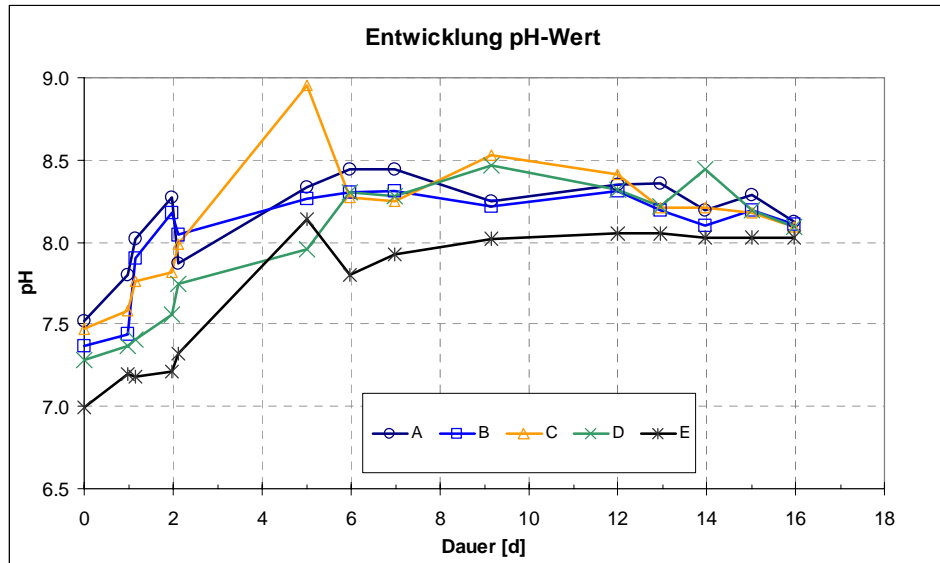
- fünf Probenahmeebenen: pH, Redox, KMnO₄, CKW
- Veränderung kf-Wert durch Verockerung



die Chemie diktiert die Hydraulik



Ergebnisse Säulenversuch (I)

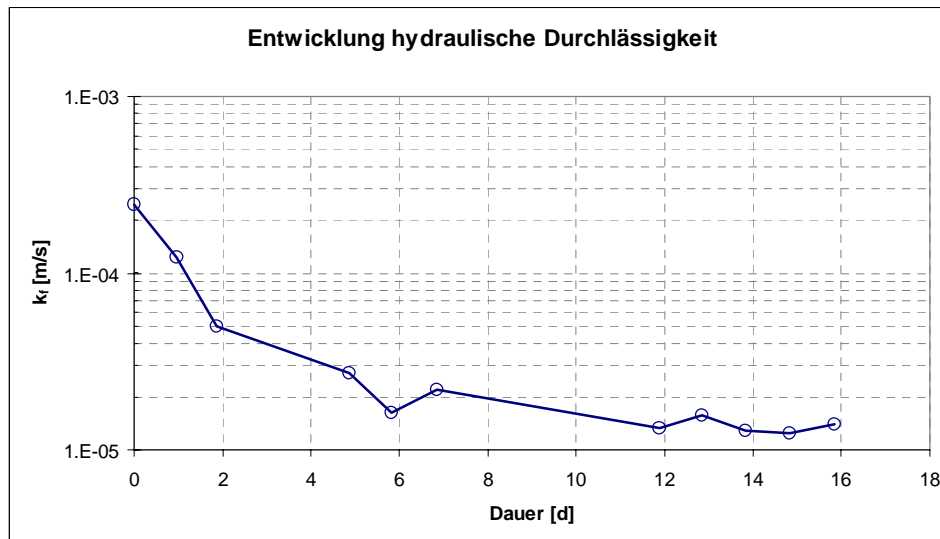


Durchströmung des
unkontaminierten Bodens

pH steigt leicht an:



Oxidationszahl C +/- 0



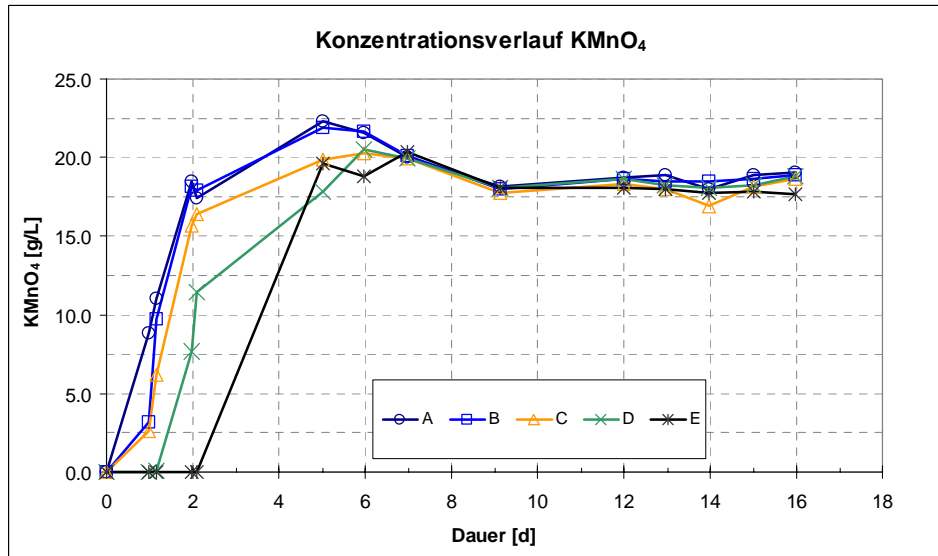
Durchlässigkeit fällt
deutlich ab:

$3 \times 10^{-4} \text{ m/s} \rightarrow 1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$

Hydraulische
Auslegung anpassen



Ergebnisse Säulenversuch (II)



Verbrauch an Manganat
geringer als befürchtet:

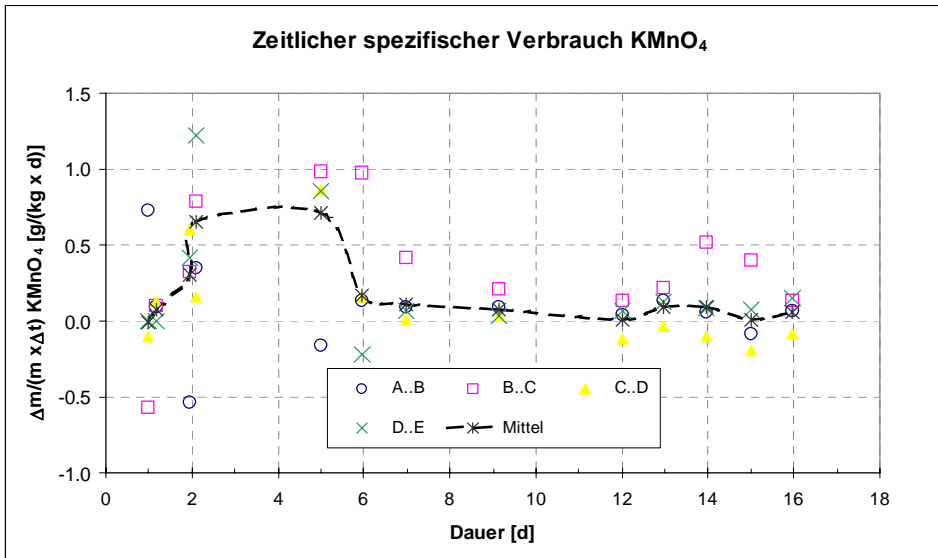


Im Mittel: 3,1 g/kg Boden,
(65 g/kg bei C_{org} : 0,37 %)

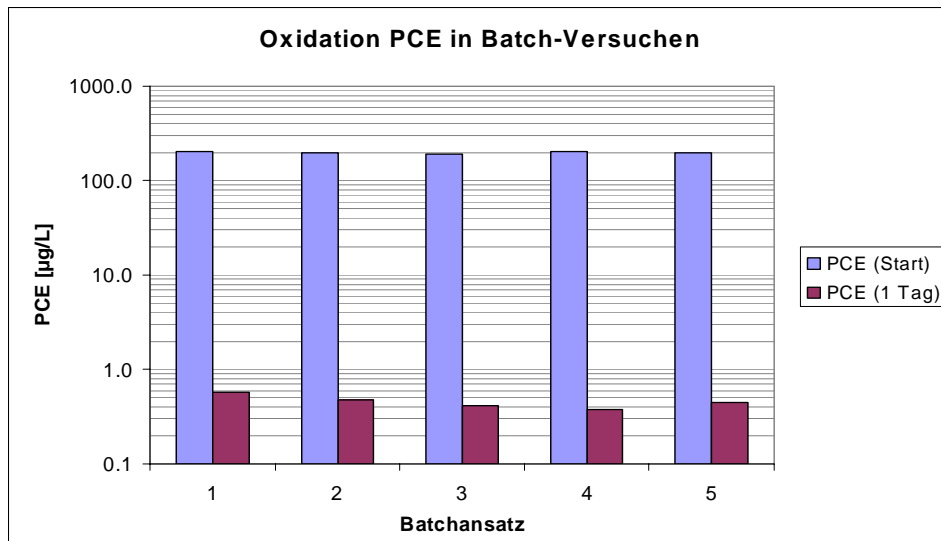
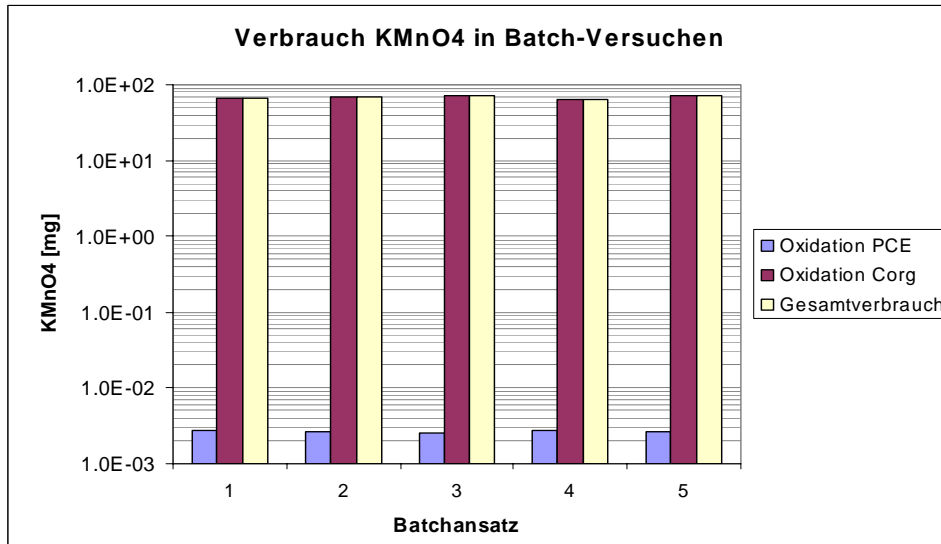
Nach 3 PV ist C_{org}
weitgehend oxidiert

Geringer, kont. Verbrauch für
schlecht oxidierbaren C_{org}

Einsatzmengen im Feld:
mehr als **400 to** ($\sim 8 \text{ €/m}^3$) zur
Oxidation von C_{org}



Ergebnisse Batchansätze



Raumtemperatur, 20 mL Vials,
nicht geschüttelt

Boden „Schellerareal“: 1 g,
Korngrösse < 0,09 mm

Kontamination: 200 µg/L PCE

5%-ige KMnO₄-Lösung

Reduktion PCE > 99.9%

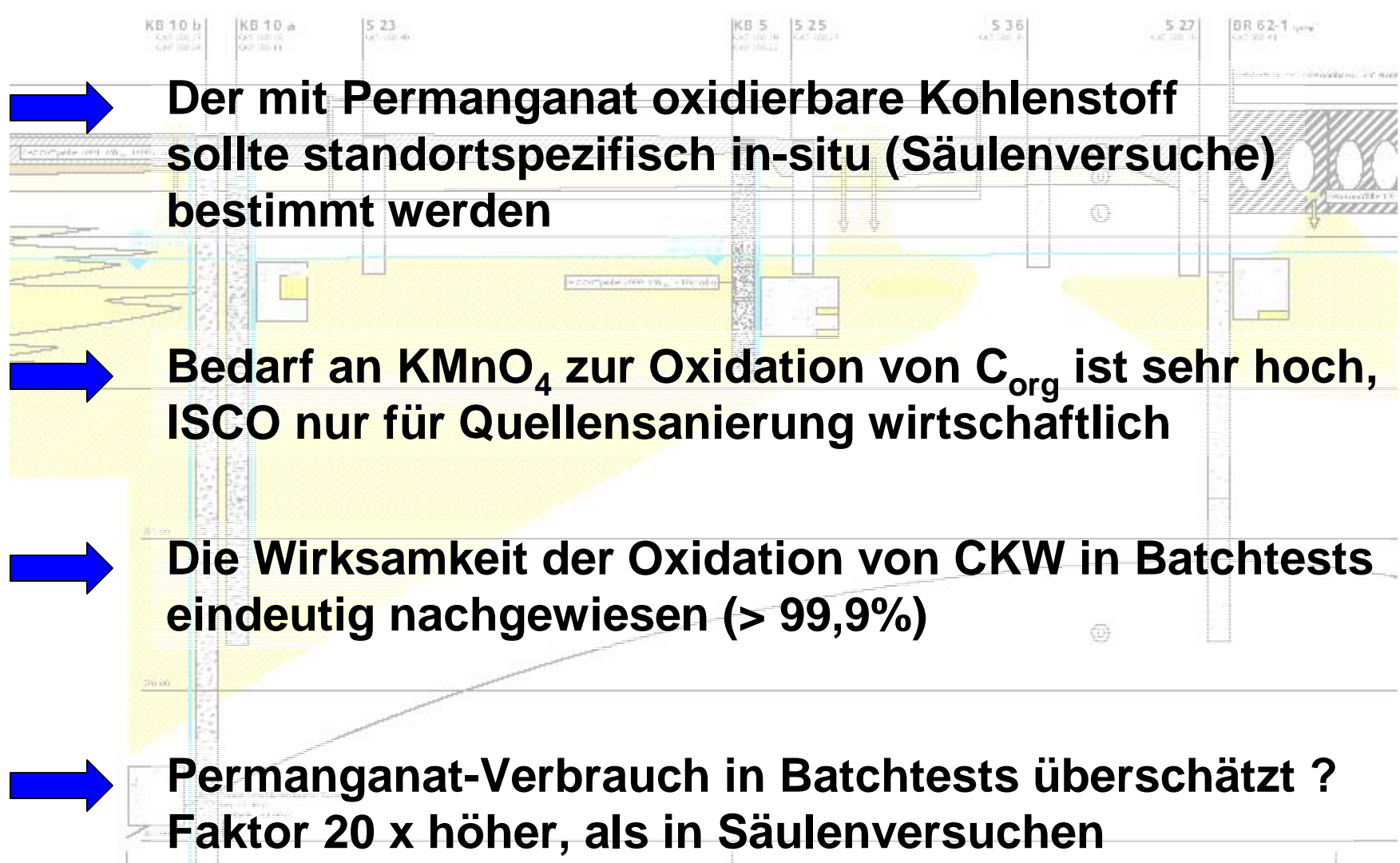


Vollständige Oxidation C_{org}
(68 g/kg ⇒ C_{org}: 0,39 %)

Einsatzmengen im Feld:
mehr als **8500 to** (~ 180 €/m³)
zur Oxidation von C_{org}



Fazit

- 
- ➔ **Der mit Permanganat oxidierbare Kohlenstoff sollte standortspezifisch in-situ (Säulenversuche) bestimmt werden**
 - ➔ **Bedarf an KMnO_4 zur Oxidation von C_{org} ist sehr hoch, ISCO nur für Quellensanierung wirtschaftlich**
 - ➔ **Die Wirksamkeit der Oxidation von CKW in Batchtests eindeutig nachgewiesen (> 99,9%)**
 - ➔ **Permanganat-Verbrauch in Batchtests überschätzt ? Faktor 20 x höher, als in Säulenversuchen**

Ausblick

